BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES AMARINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

LUDWIG SCHERBEL

AUS BRESLAU.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1885.

Seiner lieben Mutter

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0116

Seit einer Reihe von Jahren sind im hiesigen Laboratorium Untersuchungen über eine im Jahre 1844 von Laurent[1]) zuerst dargestellte und von ihm Amarin genannte Base ausgeführt worden.

Schon dieser Chemiker, wie auch später Borodine[2]), hatten gezeigt, dass bei Behandlung mit Jodäthyl neben der Addition des Halogenalkyls noch eine Substitution unter gleichzeitiger Bildung von jodwasserstoffsaurem Amarin stattfindet; entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_{21}H_{18}N_2 + 2\,C_2H_5J = C_{21}H_{17}(C_2H_5)N_2 \cdot C_2H_5J + C_{21}H_{18}N_2 \cdot HJ.$$

Durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge gelang es, dieses Additionsproduct, Aethylamarinäthyljodid, in ein dialkylirtes Amarin, Diäthylamarin, überzuführen, welches, wie Claus und Elbs[3]) später an der entsprechenden Methylverbindung nachgewiesen haben, nicht mehr im Stande ist, direct Halogenalkyle zu addiren.

Es entsteht vielmehr, wenn man Dimethylamarin in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl behandelt, unter Wasseraufnahme ein Hydrodimethylamarin-methyljodid, aus welchem Kali Hydrotrimethylamarin ausscheidet, das nun wieder im Stande ist, ein Molekül Halogenalkyl zu addiren.

Während es hiernach ziemlich leicht gelingt, Amarinderivate darzustellen, welche 2, 3 und 4 Alkylreste

---

[1]) Annal. Chem. pharm. 21. pag. 130.
[2]) Annal. Chem. pharm. 110. pag. 85.
[3]) Berl. Ber. XIII pag. 1419.

enthalten, verursachte es grössere Schwierigkeiten, monosubstituirte Amarine zu erhalten.

Elbs[1]) beobachtete zwar, dass beim Stehenlassen einer ätherischen Lösung molekularer Mengen Amarin und Jodmethyl als Nebenproduct ein Jodid entstanden war, aus dem Kalilauge eine Base abschied, die zwischen 172° und 174° C. schmolz. Er hielt dieselbe für Monomethylamarin, konnte jedoch genauere Versuche und Analysen wegen Mangels an Material nicht machen, zumal die Bedingungen, unter welchen dieses directe Additionsproduct entstand, nicht genau bekannt waren.

Gemäss unseren heutigen Erfahrungen dürfen wir wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die Halogenalkyle mit Amarin bei niedriger Temperatur und bei starker Verdünnung durch Aether oder Benzol stets zuerst solche einfache Additionsproducte liefern; diese werden jedoch sehr leicht durch ein zweites Molekül Amarin unter Bildung von halogenwasserstoffsaurem Amarin verseift, und da die hierbei frei werdenden monosubstituirten Amarine eine grosse Neigung besitzen, ein zweites Molekül Halogenalkyl zu addiren, so gelingt es nur sehr schwierig, die primären einfachen Additionsproducte zu isoliren.

Vor einiger Zeit glaubte auch Bahrmann[2]) bei Einwirkung von Säurechloriden auf Amarin direct einfache Additionsproducte erhalten zu haben, wie Amarinacetylchlorid und Amarinbenzoylchlorid: Diese Verbindungen, die jedoch nicht isolirt werden können, sollten sich beim Behandeln mit Alkohol so zerlegen, dass aus zwei Molekülen Amarinbenzoylchlorid salzsaures Amarin (1 Mol.) und Benzoylamarinbenzoylchlorid (1 Mol.) entstand. Bald darauf widersprach Claus[3]) dieser Behauptung, indem er darauf hinwies, dass überhaupt kein Amarinbenzoylchlorid in der Reactionsmasse mehr vorhanden wäre,

[1]) Elbs: Inaug. Dissert. Freiburg i. B. 1881.
[2]) Journ. pr. Chem. N. F. 27. p. 295.
[3]) Berl. Berichte 1883 p. 1272.

sondern dass die Säurechloride sich ähnlich wie die Halogenalkyle verhielten, indem sie sofort salzsaures Amarin und Benzoylamarin-benzoylchlorid bildeten. Bahrmann hatte also kein directes Additionsproduct vor sich, sondern ein Gemisch zweier Körper, deren Analyse natürlich dieselben Zahlen wie Amarinbenzoylchlorid ergeben musste.

Ich habe, um für die Entscheidung dieser Controverse weiteres Material beizubringen, die Bahrmann'schen Versuche wiederholt: Und wenn es mir auch bis jetzt nicht möglich war, diese beiden Körper von einander zu trennen, da sie gleiches Löslichkeitsvermögen besitzen, so gelang es mir dennoch indirect zu beweisen, dass die von Herrn Prof. Claus vertretene Ansicht den Thatsachen vollkommen entspricht.

In der letzten Zeit haben endlich Claus und Kohlstock [1]) versucht, auf einem Umwege ein monosubstituirtes Amarin zu erhalten. Entsprechend der Schlussfolgerung, die aus der Existenz des Nitroso-amarins gezogen werden muss, dass nämlich das Amarin eine Imidgruppe enthält, gelang es ihnen ziemlich leicht, auch ein Amarinsilber darzustellen, welches dann, beim Behandeln mit Benzylchlorid, Monobenzylamarin lieferte.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus versuchte ich es, auf diesem Wege, durch Behandeln des Amarinsilbers mit Halogenalkylen und Säurechloriden weitere einfach substituirte Derivate zu erhalten.

---

[1]) Berl. Berichte XVIII. p. 1850.

Amarin.

Das zur Darstellung des Silbersalzes erforderliche Amarin stellte ich nach der von Claus und Elbs [1]) angegebenen Methode dar.

Benzaldehyd wird in etwa dem gleichen Volumen Aether gelöst, 4—5 Volumina concentrirtes wässriges Ammoniak dazu geschüttet, und das Gemenge in gut verschlossener Flasche 8—10 Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich die Flasche mit farblosen Krystallen von Hydrobenzamid gefüllt, die mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden: Die Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 110 ° C. (uncorr.).

Die Ausbeute bei diesem Verfahren betrug ca. 70 % des angewandten Benzaldehydes.

Um das Hydrobenzamid in Amarin überzuführen, wird die getrocknete Masse im Oelbade 2—3 Stunden lang auf 120—130 ° C. erhitzt, und zu der mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol gemischten gelben Schmelze conc. Salzsäure hinzugefügt.

Nachdem das ausgefallene salzsaure Amarin von den anhängenden Schmieren durch Auswaschen mit Aether gereinigt worden ist, wird die weisse Krystallmasse in etwa dem 3—4fachen Gewichte kochenden Alkohols gelöst und unter häufigem Schütteln festes Aetzkali im Ueberschuss zugefügt. Sobald sich die Base als gelbes Oel abgeschieden hat, wird dieselbe, um eine Braun-Färbung, die das Amarin unter der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge leicht erleidet, zu vermeiden, in viel kaltes Wasser gegossen und der Alkohol abgedunstet. Es hinterbleibt ein gelblich-weisser Harzkuchen, den man mehrere Male

[1]) Berl. Berichte 1880. p. 1418.

mit Wasser auskocht, bis die Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigt.

Das so erhaltene Amarin ist eine feste krystallinische Masse, die wenig Lophin enthält und bei 126 ° C. (uncorr.) schmilzt. Vollkommen rein erhält man es durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether (wobei das Lophin zum grössten Theil ungelöst zurückbleibt) in grossen farblosen Prismen, die nun den constanten Schmelzpunkt 100 ° C. [1]) besitzen.

Amarinsilber.

Das Silbersalz des Amarins stellte ich aus der Base nach der von Claus und Kohlstock [2]) angegebenen Methode dar.

Zu einer kalten alkoholischen Amarinlösung wurde unter beständigem Schütteln die berechnete Menge ammoniakalischen Silberoxydes hinzugefügt; sofort fiel das entstandene Silbersalz als weisses Pulver aus.

Es ist zweckmässig, diesen Process unter Abschluss von Luft und Licht vorzunehmen, da sonst leicht eine Braun-Färbung des Salzes eintritt. Von Vortheil ist es ferner, etwas mehr als die berechnete Menge Amarin anzuwenden, weil etwa unzersetzt vorhandenes Silberoxyd schwer zu entfernen ist. Ebenso empfiehlt es sich, mit einer kalten Amarinlösung zu operiren, da beigemengtes Lophin in kaltem Alkohol wenig löslich ist, und dadurch die Bildung von Lophinsilber vermieden wird.

Die mit Alkohol gut ausgewaschene Masse bildet getrocknet ein loses weisses Pulver, das in Alkohol,

[1]) Vide Claus: Berl. Ber. XVIII. p. 1678.

[2]) Berl. Ber. XVIII. p. 1850. Siehe auch Kohlstock: Inaug. Dissertation, Freiburg i. B. 1884. p. 15.

Aether und Benzol unlöslich ist: Chloroform und Ammoniak lösen nur sehr geringe Spuren des Salzes. Sein Schmelzpunkt liegt, wie schon früher von Claus und Kohlstock angegeben, bei 218 ° C. (uncorr.)

Schon bei niederer Temperatur erleidet das Amarinsilber eine theilweise Zersetzung. So nimmt es, wenn es etwa 3 Stunden lang auf 150 ° C. im eingeschlossenen Rohre erhitzt wird, eine dunkelbraune unansehnliche Farbe an und liefert dann bei der Silberbestimmung einen zu hohen Silbergehalt. Ueber 218 ° C. erhitzt, zersetzt es sich: Während Lophin in quantitativer Menge sublimirt, bleibt kohlefreies, metallisches Silber zurück.

Erwärmt man die frisch gefällte Masse im Probirglase, so erhält man einen sehr schönen Silberspiegel.

Durch verdünnte Säuren wird es leicht zersezt; so liefert alkoholische Salzsäure direct Chlorsilber.

Gegen wässrige Alkalien ist es beständig; durch alkoholische Kali wird es bei längerem Kochen am Rückflusskühler in Silberoxyd und Amarin zerlegt.

Die Analyse liess finden:

0,3215 gr. Substanz gaben 0,0857 gr. Ag.

entsprechend 26,5 %, berechnet 26,6 % Ag.

Das Salz ist wasserfrei und entspricht der Formel:

$C_{21}H_{17}AgN_2$.

Amarinsilber und Jodmethyl.

Nachdem es Kohlstock gelungen war, durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Amarinsilber eine monosubstituirte Base zu erhalten, lag die Vermuthung nahe, dass auch andere Halogenalkyle wie Jodmethyl, Jodäthyl etc. sich ebenso verhalten würden.

Zunächst wurden molekulare Mengen Jodmethyl und Amarinsilber, letzteres mit etwas Aether angefeuchtet, in einer Reibschale tüchtig gerieben. Es zeigte sich jedoch, dass so keinerlei Einwirkung erzielt wird; denn zieht man den Rückstand mit Aether, Alkohol und Chloroform aus, so erhält man nach dem Verdunsten der Lösungsmittel nur geringe Spuren eines gelben jodhaltigen Harzes.

Da angenommen werden konnte, dass eine Umsetzung in dem gewünschten Sinne nur wegen der grossen Flüchtigkeit des Halogenalkyls nicht stattgefunden habe, änderte ich den Versuch dahin ab, dass beide Körper in molekularen Mengen, mit viel Benzol gemischt, im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. 2 Stunden lang erhitzt wurden. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einer schwarzgrauen Masse, über welcher sich farblose Krystalle befanden.

Die darüber befindliche Benzollösung hinterliess nach dem Verdunsten, neben einem gelben Harze, sehr geringe Spuren eines weissen, kein Halogen enthaltenden Körpers. Leider war stets die Ausbeute an diesem Produkt eine zu geringe, um entscheiden zu können, dass dasselbe in der That Monomethylamarin sei.

Die restirende Krystallmasse, die in Aether und Benzol unlöslich ist, wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt 246° C. Der Körper enthält Halogen, und lieferte, kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht, eine in Aether schwer, in Alkohol und Chloroform leicht lösliche Base, die bei 146° C. schmilzt. Dieselbe ist demnach als Dimethylamarin anzusprechen.

Mithin war die bei Einwirkung von Jodmethyl auf Amarinsilber unter diesen Umständen gebildete Krystallmasse ein gleichzeitig durch Substitution und Addition entstandenes Produkt,

Methylamarin-methyljodid;

dasselbe, welches schon früher von Claus und Elbs[1]) beschrieben worden ist.

Denselben Verlauf nahm die Reaction auch beim Kochen des mit Aether angefeuchteten Gemenges von Amarinsilber und Jodmethyl am Rückflusskühler.

Methylamarin:

$C_{21}H_{17}(CH_3)N_2$.

Da aus obigen Versuchen hervorgegangen war, dass bei einer Temperatur von 100° C. der Process schon weiter, als gewünscht, seinen Verlauf genommen hatte, liess ich Jodmethyl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur im geschlossenen Gefäss auf das Silbersalz einwirken, welchem eine ziemlich grosse Menge Benzol zur besseren Verteilung des Halogenalkyls hinzugefügt war. Nachdem das Gefäss bei einer Durchschnittstemperatur von 23° C. unter öfterem Umschütteln 3 Tage stehen gelassen war, zeigte sich der grauschwarze Inhalt von kleinen weissen körnigen Massen durchsetzt.

Die darüber stehende, gelb gefärbte Benzollösung wurde abfiltrirt und liess nach dem Verdunsten weisse, warzenförmig gruppirte Krystalle zurück, die bei 170° C. schmolzen und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 184° C. zeigen. Dieser Körper enthält kein Halogen, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, und schien also die gewünschte Base:

Methylamarin

zu sein. Da nur sehr geringe Mengen desselben erhalten werden konnten, so dass eine Analyse nicht ausführbar war, versuchte ich, die Base in einen bekannten Körper überzuführen.

[1]) K. Elbs: Inaug. Dissert. Freiburg i. B. 1881.

Zu diesem Zweck löste ich dieselbe in Aether und erhitzte mit der berechneten Menge Methyljodid. Wenn in der That Monomethylamarin erhalten worden war, musste die Base mit dem Halogenalkyl leicht ein Additionsproduct Methylamarin-methyljodid geben, welches mit dem bei dem ersten Versuche erhaltenen Product, sowie mit dem durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amarin erhaltenen Präparat identisch sein musste.

Nach kurzer Zeit schied sich eine feste, weisse Krystallmasse ab, die aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 246° C. zeigte. Sie ist also: Methylamarin-methyljodid; es war daher die durch Behandeln von Amarinsilber mit Jodmethyl entstandene Base:

Methylamarin:
$C_{21}H_{17}(CH_3)N_2$.

Grössere Mengen derselben auf diesem Wege darzustellen, gelang mir bis jetzt nicht.

Ob dieses monosubstituirte Amarin mit dem Körper identisch ist, den Elbs [1]) durch Verseifen des Einwirkungsproductes von Amarin und Jodmethyl in sehr geringer Menge erhielt, und von dem er annahm, dass derselbe Monomethylamarin sei, konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden, da es nicht gelang, die Elbs'sche Base wieder zu erhalten. Nach Elbs' Angaben schmolz seine Base bei 170—174° C, und das scheint allerdings auf ein etwas verunreinigtes Methylamarin hinzudeuten. Jedenfalls glaube ich, nachdem es mir gelungen ist, ein directes Additionsproduct von Amarinsilber und Jodmethyl darzustellen, annehmen zu dürfen, dass es späterhin auch möglich sein möchte, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen direct einfache Additionsproducte des Amarins entstehen.

Schon beim Verdunsten der oben erwähnten Benzollösung hatte es sich gezeigt, dass neben den weissen

[1]) K. Elbs: Inaug. Dissertation. Freiburg i. B. 1881. pag. 24

Krystallen von Methylamarin sich noch ein weisses, am Licht und an der Luft schnell gelb werdendes Pulver ausgeschieden hatte, das in Aether unlöslich ist.

Dieses Product enthält neben Silber auch Halogen, ist in Chloroform ziemlich leicht, in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Aus der Chloroformlösung scheidet es sich beim Erkalten als schneeweisses, zartes Pulver aus. Eine grössere Menge dieses Productes erhielt ich, als ich den Röhreninhalt mit Chloroform tüchtig ausschüttelte und das Lösungsmittel abdunstete. Es blieb dann ein gelbes, stark nach Trimethylamin riechendes Harz zurück, das ich in Aether zu lössen suchte. Dabei lösten sich nur die anhängenden Schmieren, während ein weisser, pulveriger Körper zurückblieb, der nochmals aus Chloroform umkrystallisirt wurde.

Da der Körper neben Silber auch Halogen enthält, so war derselbe wohl am wahrscheinlichsten als ein Additionsproduct des Amarinsilbers anzusprechen.

Amarinsilber-methyljodid:

$C_{21}H_{17}AgN_2 . CH_3J$,

stellt ein weisses, am Licht schnell gelb werdendes Pulver vom Schmelzpunkt 173° C. (uncorr.) dar.

Eine Silberbestimmung wurde derart ausgeführt, dass die Substanz in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft, und der Rückstand geglüht wurde. Da in demselben sehr viel metallisches Silber enthalten war, so wurde er nochmals mit Salpetersäure und darauf mit Salzsäure behandelt.

Die Resultate der Analysen sind:

0,2807 gr. angew. Substanz gaben:
0,0797 gr. AgCl, entspr. 0,6005 gr. Ag
= 21,5 % Ag.

0,5790 gr. angew. Substanz gaben:
0,1454 gr. AgCl, entspr. 0,1094 gr. Ag
= 18,8 % Ag.

Für: $C_{21}H_{17}AgN_2 . CH_3J$
berechnet 19,4 % Ag.

Die Differenzen dieser Analysen rühren daher, dass das Salz schwer unzersetzt zu erhalten und stets durch geringe Mengen von Amarinsilber verunreinigt ist, die ebenfalls durch Chloroform gelöst werden.

Die Existenz dieses Additionsproductes ist zwar von geringem practischen, jedoch von grossem theoretischen Interesse, indem sie uns den Weg zeigt, auf dem wir späterhin zu einem monosubstituirten Amarin gelangen können und uns zugleich einen Einblick in den Mechanismus der bisher noch nicht sicher erkannten Reaction zwischen Amarinsilber und den Halogenalkylen gewinnen lässt.

Würde es gelingen, dieses Additionsproduct durch Säuren so zu zersetzen, dass neben Halogensilber ein directes Additionsproduct des Amarins, z. B. Amarinmethyljodid: $C_{21}H_{18}N_2 . CH_3J$, entsteht, so wäre es leicht durch Verseifen desselben mit alkoholischem Kali Methylamarin darzustellen. Diese Art der Umsetzung ist jedoch in der That nicht realisirbar, da beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure neben einer Chlorsilberausscheidung tiefer gehende Zersetzungen eintreten, so dass man als Endproduct ein braunes, in Alkohol und Chloroform wenig, in Aether nicht lösliches Harz erhält, welches beim Verseifen mit Kali eine hellgelbe, zerfliessliche Masse gibt. Dieselbe löst sich weder in Aether, noch in Alkohol oder Chloroform.

Einen besseren Weg, um aus Amarinsilber-methyljodid Methylamarin zu erhalten, zeigt uns die Reaction des

Halogenalkyls auf Amarinsilber bei verschiedenen Temperaturen.

Da bei höherer Temperatur (von 100° C. an) Substitution und Addition zugleich erfolgt, bei niederer hingegen nur eine Addition an das Silbersalz, neben Bildung geringer Mengen substituirter Base, stattfindet: So lag die Schlussfolgerung nahe, dass das Amarinsilber-additionsproduct bei Temperaturerhöhung Halogensilber abspalten, also z. B. Methylamarin liefern würde, welches, im Falle noch ein Ueberschuss von Halogenalkyl vorhanden ist, dann das weitere Additionsproduct bildet. Führt man den Versuch entsprechend aus, indem man das Amarinsilber-methyljodid mit Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler kocht, so erhält man, neben der Ausscheidung von Jodsilber, in der Lösung nur einen sehr geringen Theil der gewünschten Base, während viel gelbgefärbtes, Halogen enthaltendes Harz entstanden ist; — der Process verläuft also teilweise in anderer Weise, als wir erwarten durften: Wahrscheinlich ist eine Spaltung des Amarinmoleküles eingetreten, wie der sich entwickelnde penetrante Geruch nach Trimethylamin erkennen lässt.

Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Base rein in weissen Krystallen, die den Schmelzpunkt 184° C. (uncorr.) zeigen. Da auch auf diesem Wege nicht genügend Material erhalten werden konnte, so führte ich zunächst die Base durch Addition von Jodmethyl in das bekannte Methylamarinmethyljodid über. Die sich aus der ätherischen Lösung beider Ingredientien nach mehrtägigem Stehen ausscheidenden Krystalle schmelzen bei 246° C. Mithin ist die entstandene Base in der That Methylamarin.

Von einer weiteren Untersuchung derselben musste ich wegen Mangels an Material vorläufig Abstand nehmen.

Amarinsilber und Jodäthyl.

Ein ähnliches Verhalten wie Jodmethyl zeigt auch Jodäthyl gegen Amarinsilber.

Bei einer Temperatur von 100° C. entsteht im geschlossenen Rohre ein Substitutions- und Additionsproduct,

Aethylamarin-äthyljodid,

$C_{21}H_{17}(C_2H_5)N_2 . C_2H_5J$,

das sich in wasserhellen Krystallkrusten aus der Benzollösung ausscheidet. Nach Umkrystallisiren aus Alkohol zeigen die weissen, seidenglänzenden Nadeln den Schmelzpunkt 267° C. Sie sind in Alkohol und Chloroform leicht löslich; in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich. Beim Aufbewahren färben sie sich gelb.

Denselben Verlauf nimmt auch die Reaction, wenn man molekulare Mengen von Amarinsilber und Jodäthyl in ätherischer Lösung 6 Std. lang am Rückflusskühler kocht.

Monoäthyl-amarin,

$C_{21}H_{17}(C_2H_5)N_2$.

Lässt man jedoch auf Amarinsilber, das mit viel Benzol getränkt ist, im geschlossenen Rohr Jodäthyl bei 50—60° C. unter öfterem Schütteln einwirken, so erhält man auch hier neben einem an der Luft schnell dunkel werdenden Amarinsilber-additionsproduct eine im Benzol gelöste Base, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 163° C. zeigt.

Dieselbe krystallisirt in silberglänzenden weissen Blättchen und ist in Aether schwer, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich.

Da auch hier die Ausbeute eine sehr ungünstige war, führte ich diese Base in das bereits bekannte Aethylamarin-äthyljodid über, indem ich dieselbe in Aether löste, und Jodäthyl zufügte. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich die oben beschriebenen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 267° C. aus. Es war also die erhaltene Base: Monoäthylamarin.

Amarinsilber-äthyljodid,

$C_{21}H_{17}AgN_2 . C_2H_5J.$

Den Röhreninhalt, in welchem sich neben einer schwarzen, zähflüssigen Masse hellgelbe Körner befanden, behandelte ich darauf mit Chloroform, um etwa entstandenes Amarinsilber-äthyljodid zu erhalten. Jene gelben Körper lösten sich darin ziemlich leicht und lieferten nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein weisses, an der Luft schnell dunkel werdendes, zartes Pulver, das bei 115° C. schmilzt.

Eine Silberbestimmung, derart ausgeführt, dass die Substanz mehrmals mit Königswasser behandelt wurde, lieferte folgende Resultate:

0,4623 gr. angew. Substanz gaben 0,1191 gr. AgCl,
entspr. 0,0897 Ag od. 19,4 % Ag,
berechnet: 19,2 % Ag.

Das Salz war mithin:

Amarinsilber-äthyljodid,

$C_{21}H_{17}AgN_2 . C_2H_5J.$

Beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler trat neben

einer Abspaltung von Halogensilber eine sehr tiefgehende Zersetzung ein. Beim Verseifen des hierbei gebildeten gelben Harzes konnte ich auch nicht die geringste Spur von Aethylamarin erhalten.

Auch bei Anwendung von Aethylbromid erlangte ich keine günstigeren Resultate.

Amarinsilber und Amylbromid.

Bei der Einwirkung von Amylbromid auf Amarinsilber zeigte auch dieses Halogen ein den beiden vorher erwähnten analoges Verhalten.

Kocht man längere Zeit am Rückflusskühler molekulare Mengen beider Substanzen mit viel Alkohol, so erhält man in der Lösung das Substitutions- und Additionsproduct:

Amylamarin-amylbromid,

$C_{21}H_{17}(C_5H_{11})N_2 . C_5H_{11}Br.$

während sich Bromsilber gebildet hat.

Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt ein gelbes, zähflüssiges Oel zurück, aus dem sich erst nach monatelangem Stehen kleine, wasserhelle Krystalle ausscheiden. Dieselben sind in Alkohol und heissem Wasser leicht, in Chloroform schwerer löslich; sie schmelzen bei 73—76° C. (uncorr.)

Es gelang, das Salz von der gelben Harzmasse zu befreien, indem die ganze Masse in Wasser aufgekocht und siedend heiss filtrirt wurde. Das Amylamarin-amylbromid löste sich ziemlich leicht darin, während das Harz ungelöst zurückblieb. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in grossen Krystallen aus, die jedoch leicht zerfliessen und sich gelb färben.

Eine Brombestimmung lieferte folgende Resultate:
0,3720 gr. angew. Subst. gaben 0,1372 gr. AgBr,
entsprechend 15,39 % Br;
berechnet: 15,4 % Br.

Amarinsilber und Butylchlorid.

Ganz entsprechend gestaltete sich der Versuch, durch Einwirkung von Butylchlorid auf Amarinsilber ein Monobutylamarin zu erhalten.

Es bildete sich bei dreistündigem Erhitzen des Gemisches auf 100° C. im eingeschmolzenen Rohre neben Chlorsilber

Butylamarin-butylchlorid,

$C_{21}H_{17}(C_4H_9)N_2 . C_4H_9Cl$,

das aus der alkoholischen Lösung in weissen, glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 325° C. erhalten wurde. Dieselben sind in Chloroform ziemlich schwer löslich.

Amarinsilber und Isopropylbromid.

Während es mir nicht möglich war, ein Amarinsilber-amylbromid und Amarinsilber-butylchlorid darzustellen, gelang es ziemlich leicht, die entsprechende Verbindung des Isopropylbromids zu erhalten.

Der Versuch wurde den bisher beschriebenen analog angestellt. Beide Körper wurden in molekularen Mengen, mit viel Alkohol gemischt, 3 Std. lang auf 100° C. im geschlossenen Rohre erhitzt. Aus dem Filtrat schieden sich mikroskopisch kleine, weisse, an dem Licht schnell gelb-braun werdende Krystalle aus, die in heissem

Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. Dieselben schmelzen bei 140° C.

Da beim Abglühen dieses Salzes Bromsilber zurückblieb, war also nachgewiesen, dass dasselbe

Amarinsilber-isopropylbromid,

$C_{21}H_{17}AgN_2 . C_3H_7Br$

war.

Jedoch auch hier gelang es nicht, durch Behandeln dieses Körpers mit alkoholischer Salzsäure oder durch Kochen am Rückflusskühler in alkoholischer Lösung die Base Mono-isopropylamarin zu erhalten.

Amarinsilber und Brombenzol.

Bei der grossen Neigung des Amarins, Additionsproducte mit Halogenalkylen zu bilden, war es von besonderem Interesse, das Verhalten seines Silbersalzes gegen Brombenzol zu studiren. Da die Bindung zwischen dem Halogenatom und dem aromatischen Rest eine ausserordentlich feste ist, so war wohl nicht anzunehmen, dass neben Bromsilber ein Phenylamarin gebildet werden würde; viel eher war zu erwarten, das entweder nur eine Addition vom Brombenzol oder gar keine Einwirkung stattfinden würde.

Ich liess zu diesem Zwecke Brombenzol in alkoholischer Lösung auf Amarinsilber im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 120° C. zwei Stunden lang einwirken. Es zeigte sich, dass während dieser Zeit keinerlei Umsetzung eingetreten war. Erhitzte man aber das Rohr 4 Std. lang auf dieselbe Temperatur, so war dasselbe beim Erkalten mit weissen, feinen Nadeln und einer sehr

geringen Menge eines grau-schwarzen Körpers erfüllt, während nur geringer Druck bemerkbar war.

Durch Eindunsten der abfiltrirten alkoholischen Lösung erhielt ich weisse, kleine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 263° C. liegt. Die in dem Rohr befindliche Krystallmasse löste sich ziemlich schwer in heissem Alkohol, ergab aber denselben Schmelzpunkt, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren auf 270° C. stieg.

Der Körper, der kein Halogen enthält und sich sehr schwer in Aether löst, lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

0,2175 gr. angew. Substanz gaben:

0,6789 gr. CO_2 = 84,50 % C.

0,1060 gr. H_2O = 5,04 % H.

Berechnet auf:

Monophenylamarin:	Lophin:
$C_{21}H_{17}(C_6H_5)N_2$.	$C_{21}H_{16}N_2$.
86,62 % C.	84,56 % C.
5,88 % H.	5,36 % H.

Die entstandene Base ist mithin:

Lophin,

$C_{21}H_{16}N_2$.

Das Amarinsilber-Molekül hat also eine Spaltung erfahren in Lophin, Silber und Wasserstoff. Im Röhrenrückstand liess sich neben metallischem Silber auch Bromsilber constatiren; es muss desshalb angenommen werden, dass ein geringer Teil des bei der Bildung von Lophin frei werdenden Wasserstoffs Brombenzol zerlegt in Benzol und Bromwasserstoff, welch' letzterer mit dem ausgeschiedenen metallischen Silber Bromsilber liefert. Es liessen sich jedoch nur äusserst geringe Spuren des

dabei entstandenen Benzols durch fractionirte Destillation des ganzen Reactionsgemenges nachweisen.

Der Vorgang findet in folgender Gleichung seine Erklärung:

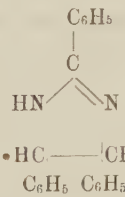
$$C_{21}H_{17}AgN_2 + C_6H_5Br = C_{21}H_{16}N_2 + C_6H_6 + AgBr.$$

Oxalsaures Amarin und Halogenalkyle.

Wie die vorhergenden Versuche gezeigt haben, gelingt es nur sehr schwer, durch Behandeln des Amarinsilber mit Halogenalkylen eine monosubstituirtes Amarin rein zu erhalten.

Entweder findet eine directe Addition eines Halogenalkyls an das Silbersalz statt, worauf ein Zerfall des Moleküls in Halogensilber und monoalkylirtes Amarin eintritt, oder es wirkt auf ein solches entstandenes Amarinderivat ein zweites Molekül Halogenalkyl ein, wie die Bildung von Methylamarin-methyljodid etc. beweist.

Claus und Elbs hatten gezeigt, dass, wenn wir dem Amarin die von Claus[1]) aufgestellte Formel zu Grunde legen:



dieser Vorgang sich so erklären lässt, dass Jodmethyl sich zuerst an dem in unserem Schema rechts geschriebenen N-Atom anlagert und darauf von einem zweiten

[1]) Berl. Berichte 1882. XV. 14.

Mol. Amarin unter Halogenwasserstoff-Abspaltung verseift wird. Dieses monosubstituirte Amarin besitzt dann noch grosse Neigung, ein zweites Mol. Jodmethyl zu addiren, so dass auch das zweite Stickstoffatom hierdurch fünfwertig wird.

Es lag daher die Vermutung nahe, dass die Addition eines zweiten Mol. Halogenalkyl dadurch vermieden werden könne, dass man Jodmethyl auf Salze des Amarins einwirken liess, in denen also bereits ein Stickstoffatom fünfwertig geworden ist.

Ich behandelte desshalb oxalsaures Amarin in alkoholischer Lösung mit allen oben erwähnten Halogenalkylen im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 120° C.

Die Versuche ergaben sämmtlich nicht das gewünschte Resultat.

In den Röhren, in welchen Jodäthyl, Isopropylbromid, Butylchlorid und Amylbromid eingewirkt hatte, war unter sehr grossem Druck halogenwasserstoffsaures Amarin entstanden, während zwischen Jodmethyl und oxalsaurem Amarin nur eine sehr geringe Umsetzung stattgefunden hatte. Als Nebenproducte wurden die entsprechenden Oxalsäureäther erhalten.

Hierbei beobachtete ich, dass das bei Einwirkung von Amylbromid entstandene bromwasserstoffsaure Amarin bei Gegenwart von überschüssigem Amylbromid nicht in den characteristischen, stark Licht brechenden Rhomboëdern, sondern in langen Nadeln krystallisirt, die beim Aufbewahren und schon beim Trocknen schnell zerfallen.

Amarinsilber und Benzoylchlorid.

Wie bereits erwähnt, hatte Bahrmann geglaubt, bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin in absolut alkoholischer und ätherischer Lösung ein directes Additionsproduct, wie Amarinacetylchlorid, erhalten zu

haben, das unter dem Einfluss von Alkohol so zersetzt werden sollte, dass neben salzsaurem Amarin Diacetylamarin entstände. Dieser Behauptung widersprach Claus, indem er einwandte, dass, analog der Borodine'schen Reaction, sogleich Acetylamarin-acetylchlorid und salzsaures Amarin entstanden sei, welch' ersteres beim Behandeln mit Alkohol Diacetylamarin lieferte.

Um das Verhalten der Säurechloride gegen das Silbersalz zu studiren, liess ich Benzoylchlorid auf Amarinsilber in molekularer Menge einwirken. Erhitzte ich im geschmolzenen Rohre 1 Std. lang auf 100° C., so war eine den Halogenalkylen entsprechende Umsetzung zwischen Benzoylchlorid und Amarinsilber eingetreten: Eine monosubstituirte Base war nicht entstanden, wohl aber das Additionsproduct des Säurechlorides an diese.

Beim Behandeln des Röhreninhalts mit Alkohol löste sich dieses Salz leicht auf; diese Lösung schied jedoch bald darauf ein weisses, in sämmtlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver aus, das kein Halogen mehr enthält.

Eine Analyse dieses Körpers führte zu folgenden Zahlen:

0,3085 grm angew. Substanz lieferten:
0,9389 gr. CO_2, entspr. 82,88 % C.
0,1426 „ H_2O, „ 5,04 % H.

Der erhalte Körper ist:

Dibenzoylamarin:

berechnet für: $C_{21}H_{16}(C_6H_5 . CO)_2N_2$
C = 83 %,
H = 5,13 %.

Um einer ähnlichen Zersetzung durch das Lösungsmittel vorzubeugen, wandte ich bei allen in der Folge beschriebenen Versuchen entwässertes Benzol an, in welchem sich Amarin und fast alle monosubstituirten Derivate desselben leicht lösen.

Da beim Eingiessen des Säurechlorides eine starke Wärmeentwickelung beobachtet worden war, welche vielleicht die Addition eines zweiten Mol. Benzoylchlorid veranlasst haben konnte, änderte ich den Versuch dahin ab, dass die berechnete Menge Benzoylchlorid zu einem Ueberschuss von Amarinsilber, welches in viel Benzol suspendirt war, hinzugefügt wurde. Hierbei wurde die Wärmeentwickelung vermieden, und das Säurechlorid besser verteilt.

Nachdem am Rückflusskühler, der durch ein Schwefelsäure-Ventil verschlossen war, unter häufigem Schütteln so lange gekocht worden war, bis ein herausgenommener Tropfen der gelbgefärbten Benzollösung kein Halogen mehr enthielt, also das Benzoylchlorid gänzlich verbraucht worden war, wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit abgedunstet. Es hinterblieb eine gelbgefärbte, aus warzenförmig gruppirten Nadeln bestehende Krystallmasse, die von der gelben Schmiere durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt wurde.

Eine Analyse dieses, kein Halogen enthaltenden Körpers ergab folgende Zahlen:

0,2806 angew. Substanz lieferten:
0,6639 gr. CO_2, entspr. 64,50 % C,
0,1007 „ H_2O, „ 4,52 % H.

0,4430 gr. Substanz ergaben:
0,2347 gr. N, entspr. 5,3 % N.

Der entstandene Körper ist mithin:

Monobenzoylamarin.

Für die Formel:
$C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,54 %.	C = 64,50 %.
H = 4,38 %.	H = 4,52 %.
N = 5,57 %.	N = 5,30 %.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren betrug etwa 30% der Berechnung.

Monobenzoylamarin:

$C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2$.

Die Base krystallisirt aus Aether in ziemlich grossen wasserhellen Prismen; löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und zeigt den Schmelzpunkt 180° C. (uncorr.)

Kocht man eine alkoholische Lösung der Base etwa eine Stunde lang mit festem Aetzkali, so erhält man in der Lösung neben benzoësaurem Kali Amarin. Letzteres wurde aus Aether umkrystallisirt und schmolz bei 100° C.

Salzsaures Benzoylamarin.

$C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2 . HCl$.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung der Base conc. Salzsäure, so scheidet sich schon beim Kochen das salzsaure Salz in weissen krystallinischen Massen ab. Auch beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Benzoylamarin mit Salzsäure fällt dieses Salz in sehr reinem Zustande aus.

Dasselbe ist in kaltem Alkohol fast unlöslich; Chloroform und heisser Alkohol nehmen es leichter auf.

Es ist schwierig, das Salz in Krystallen zu erhalten. Durch Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Benzoylamarin, die vorsichtig auf Salzsäure geschichtet wurde, erhielt ich kleine, wasserhelle Krystalle, deren Schmelzpunkt an einem Geissler'schen, unter Druck mit Stickstoff gefüllten, Thermometer sich zu 302° C. ergab.

0,1849 gr. angew. Substanz verloren nach dreistündigem Erhitzen auf 120° C. 0,0008 gr. H_2O.

0,1841 gr. Substanz gaben 0,0604 gr. AgCl, entspr. 8,2 % Cl.

0,2317 gr. Substanz gaben 0,0758 gr. AgCl, entspr. 8,07 % Cl.

Das Salz ist also wasserfrei und hat die Formel: $C_{21}H_{17}(C_6H_5 . CO)N_2 . HCl$.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 8,09 %	8,2 % — 8,07 %.

Platindoppelsalz des salzsauren Benzoylamarin.

$[C_{21}H_{17}(C_6H_5 . CO)N_2 . HCl]_2PtCl_4$.

Wird zu einer ätherischen Lösung der Base unter heftigem Schütteln Salzsäure und Platinchlorid gefügt, so erhält man einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der beim Trocknen heller wird, sich leicht in kaltem Alkohol unter Zersetzung löst, während er in Aether unlöslich ist. Er sintert bei 185° C. zusammen und schmilzt bei 192° C. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt er sich und liefert eine schwarze Masse.

Die Analyse ergab:

0,2806 gr. Substanz verloren bei 4-stündigem Erhitzen auf 110° C. 0,0118 gr. = 4,25 % H_2O.

0,2788 gr. der entwässerten Substanz gaben 0,0388 gr. Pt = 14,01 % Pt.

Das Platindoppelsalz enthält also $^1/_2$ Mol. Krystallwasser und entspricht der Formel:

$[C_{21}H_{17}(C_6H_5 . CO)N_2 . HCl]_2PtCl_4 + {}^1/_2 H_2O$.

Ein Wassergehalt von $^1/_2$ Molekül entspricht einem Trockenverlust von 4,2 % H_2O.

Für das wasserfreie Salz berechnet sich:

	Gefunden:
Pt = 13,90 %.	14,01 %.

Dichromsaures Benzoylamarin.

$[C_{21}H_{17}(C_6H_5 . CO)N_2] . H_2Cr_2O_7$.

Wird Benzoylamarin in Eisessig gelöst und nach dem Erkalten Chromsäure oder eine Lösung von dichromsaurem Kali zugefügt, so fällt das dichromsaure Benzoylamarin als rothgelbe, körnige Masse aus, welche sich an der Luft sehr schnell dunkler färbt und über Schwefelsäure getrocknet ein loses, braungelbes Pulver liefert. Dasselbe löst sich leicht in kaltem Alkohol, wobei es jedoch eine partielle Zersetzung erleidet. Es scheiden sich weisse, säulenförmige, silberglänzende Krystalle aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 270° C. schmelzen. Die Base des Salzes wird also durch die Chromsäure oxydirt unter Bildung von Lophin; während wir dabei erwarten durften, ein substituirtes Lophin zu erhalten.

Viel schneller erfolgt diese Oxydation, wenn man eine Lösung von Benzoylamarin-dichromat in Eisessig kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt.

Das Salz schmilzt bei 275° C. zu einer dunklen Masse, die bei höherer Temperatur Zersetzungen erleidet.

Die Analysen ergaben:

0,4591 gr. angew. Substanz lieferten:
0,0461 gr. Cr, entspr. 10,04 % Cr.

0,6741 gr. angew. Substanz ergaben 0,0687 gr. Cr, entspr. 10,19 % Cr.

Das Salz ist wasserfrei und entspricht der Formel: $[C_{21}H_{17}(C_6H_5.CO)N_2].H_2Cr_2O_7$.

Berechnet: 10,26 % Cr.

Essigsaures Benzoylamarin.

$C_{21}H_{17}(C_6H_5.CO)N_2.CH_3.COOH$.

Löst man Benzoylamarin in heissem Eisessig, oder fügt man zu einer alkoholischen Lösung der Base Eisessig, so fällt beim Zusatz von Wasser ein weisses, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehendes Pulver aus, das über 320° C. schmilzt. In Wasser und Aether ist dasselbe unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3157 gr. Substanz lieferten:
0,9020 gr. CO_2, entspr. 77,8 % C,
0,1601 „ H_2O „ 5,76 % H.

Das Salz ist mithin:

Essigsaures Benzoylamarin
$C_{21}H_{17}(C_7H_5O)N_2.CH_3.COOH$;

Ber. 77,9 % C.
„ 5,62 % H.

Additions-Derivate des Benzoylamarin.

Benzoylamarin und Benzoylchlorid.

Vor einiger Zeit hatte Bahrmann [1]) im Kolbe'schen Laboratorium Versuche angestellt über die Einwirkung von Säurechloriden auf Amarin, teils in absolut ätherischer, teils in alkoholischer Lösung.

Nachdem er die Base in Aether gelöst hatte, liess er in molekularer Menge Benzoylchlorid zutropfen, wobei sofort unter geringer Wärmeentwickelung ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver ausfiel, das mit absolutem Aether ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Er nahm an, ein directes Additionsproduct des Amarins, also Amarinbenzoylchlorid vor sich zu haben, welches sich in kaltem Alkohol klar löste, hierbei aber so zersetzt wurde, dass neben salzsaurem Amarin ein anderer Körper entstand, über dessen Zusammensetzung er keine Angaben machte, da er denselben nicht in reinem Zustande erhalten konnte.

Liess er zu einer Lösung von Amarin in absolutem Alkohol Benzoylchlorid in molekularer Menge tropfen, so entstand nach einiger Zeit, schneller schon beim Erwärmen, eine Trübung und Ausscheidung von kleinen, weissen Nadeln, welche er mit heissem Alkohol auszog. Im Filtrat constatirte er neben salzsaurem Amarin das Auftreten von

[1]) Journ. pr. Chemie N. F. 27. p. 295.

Benzoesäureäther, was wohl so zu erklären ist, dass überschüssiges Benzoylchlorid durch den Aethylalkohol unter Bildung von Benzoesäure-äthyläther zersetzt wurde.

Der Rückstand war in Alkohol und anderen indifferenten Lösungsmitteln, auch in verdünnten Säuren und Alkalien ganz unlöslich, halogenfrei, und veranlasste Bahrmann, ihn als Amarin-benzoesäure-äthyläther anzusprechen, also „als ein Amarin, in dem 2 Wasserstoffatome durch die Bestandteile des Benzoesäureäthers ersetzt sind."

$$C_{21}H_{16}\begin{Bmatrix} C_6H_5CO \\ O.C_2H_5 \end{Bmatrix}N_2$$

Claus und Elbs[1]) widersprachen bald darauf diesen Annahmen, indem sie die Vermutung aufstellten, dass keine directe Addition des Säurechlorides, sondern eine dem Verhalten der Halogenalkyle analoge Reaction auch hier stattgefunden habe, so dass also neben dem von Bahrmann auch constatirten salzsaurem Amarin ein Substitutions- und Additionsproduct, also Benzoylamarin-benzoylchlorid entstanden sei. Durch Behandeln dieses Körpers mit heissem, fast nie ganz wasserfreiem Alkohol war derselbe zersetzt worden, indem sich Dibenzoylmarin als indifferenter Körper ausschied.

Beim Zusammengiessen einer Lösung von Amarin in Benzol und Benzoylchlorid schied sich, wie Bahrmann beobachtet hatte, nach einigen Minuten, ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der auf einem Asbestfilter mit Benzol ausgewaschen und dann getrocknet wurde.

Unter dem Mikroskop zeigte es sich, dass hierbei in der That zwei Körper entstanden waren, von denen der eine in Rhomboëdern krystallisirte und daher als salzsaures Amarin anzusprechen war; während die Krystalle des anderen lange feine Nadeln bildeten, die denen des

[1]) Berl. Berichte 1883. p. 1272.

Benzoylamarin-benzoylchlorids entsprechen, welche ich später auf anderem Wege erhielt. Es gelang mir jedoch nicht, beide Körper von einander zu trennen, da beide gleiches Löslichkeitsvermögen zeigen. In Chloroform und Petroleumäther ist das Additionsproduct nur in sehr geringer Menge löslich; durch Amylalkohol und Aceton wird es schnell zersetzt. Es scheidet sich dabei ein weisses Pulver aus, das kein Halogen enthält, und dessen Verhalten in allen Punkten dem des Dibenzoylamarin gleicht, welches ich aus Benzoylamarin-benzoylchlorid dargestellt habe.

Ich erhielt dieses Additionsproduct beim Kochen von Benzoylamarin und Benzoylchlorid mit wasserfreiem Benzol am Rückflusskühler, der, um eine Zersetzung des Säurechlorides zu verhindern, mit einem Schwefelsäure-Ventil verschlossen wurde. Die Ausbeute war hierbei eine sehr geringe.

Sehr glatt geht dieser Process dagegen von Statten beim Stehenlassen jener Mischung im gut verschlossenen Gefäss. Nach einigen Tagen scheidet sich ein weisser, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper aus, der, mit Benzol ausgewaschen, eine lockeres Pulver darstellt, welches bei 312° C. schmilzt. Derselbe ist in Chloroform und Ligroin sehr wenig, in Alkohol dagegen leicht löslich. Beim Erkalten scheidet sich daraus eine Masse aus, die kein Halogen enthält und in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Kocht man das Additionsproduct mit viel Wasser, so löst es sich nach einiger Zeit fast vollständig auf. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich grosse, das Licht stark brechende Rhomboëder aus, die vermuten lassen, dass salzsaures Amarin entstanden sei.

Benzoylamarin-benzoylchlorid hat eine Zersetzung erlitten, indem zuerst eine Halogenwasserstoff-Abspaltung, dann eine Verseifung des dabei entstandenen Dibenzoylamarins durch das Wasser stattfindet. Es war

Benzoësäure, Amarin und Salzsäure entstanden, welch' letztere salzsaures Amarin bilden, das in bedeutender Menge in heissem Wasser löslich ist.

Die Analyse ergab:

0,4486 gr. angew. Substanz lieferten:
0,1179 gr. AgCl, entspr. 6,4 % Cl;
berechnet 6,54 % Cl.

Der Körper ist:

Benzoylamarin-benzoylchlorid.

$C_{21}H_{17}(C_6H_5 . CO)N_2 . C_6H_5 . COCl.$

Dibenzoylamarin.

Aus einer heissen Lösung von Benzoylamarinbenzoylchlorid in Alkohol scheidet sich, wie schon erwähnt, nach einiger Zeit eine Base als weisses Pulver aus, deren Schmelzpunkt bei 366° C. liegt (Geissler'sches N-Thermometer). Dieselbe ist in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin und Benzol ganz unlöslich, und ebenso wenig vermögen verdünnte Säuren den Körper zu lösen. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung tritt auch hier eine Spaltung des Moleküls ein: Neben benzoësaurem Salz bildet sich Amarin, das, aus Aether umkrystallisirt, bei 100° C. schmilzt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2963 gr. angew. Substanz gaben:
0,9016 gr. CO_2 = 82,91 % C.,
0,1377 „ H_2O = 5,23 % H.,
berechnet: 83,0 % C; 5,13 % H.

Die Base ist also:

Dibenzoylamarin.

$C_{21}H_{16}(C_6H_5 . CO)_2N_2$

Durch den Eintritt der beiden Säurereste sind die basischen Eigenschaften des Amarins so weit gesättigt, dass das Dibenzoylamarin nicht mehr im Stande ist, Salze zu bilden.

Zu einem Platindoppelsalz versuchte ich auf einem Umwege zu gelangen. Ich löste Benzoylamarin-benzoylchlorid in kaltem Alkohol und fügte Platinchlorid hinzu: Dadurch war die Möglichkeit geboten, dass sich dasselbe an die durch Zersetzung entstandene Base mit Salzsäure direct addirt. Nach einigen Stunden schied sich ein schwach gelb gefärbtes Pulver aus, das jedoch beim Auswaschen wieder weiss wurde und kein Halogen enthielt. Es ist also das Dibenzoylamarin nicht fähig, ein Platindoppelsalz zu bilden.

Benzoylamarin und Benzylchlorid.

Nachdem es Kohlstock gelungen war, aus dem Amarinsilber durch Behandeln mit Benzylchlorid eine monosubstituirte Base, Benzylamarin zu gewinnen, war es von grossem Interesse, das Additionsproduct derselben mit Benzoylchlorid mit demjenigen zu vergleichen, welches durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzoylamarin erhalten wurde.

Beim Stehenlassen einer Lösung von Benzoylamarin in Benzol, welchem Benzylchlorid in molekularer Menge hinzugefügt worden ist, scheiden sich nach mehreren Stunden kleine, wasserhelle Krystalle in Rhomboëderform aus, die mit Benzol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Schneller verlief die Reaction, wenn man die Lösung beider Körper am Rückflusskühler kochte.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,3424 gr. Substanz lieferten: 0,0921 gr. AgCl,
entsprechend 6,6 % Cl;
berechnet 6,7 % Cl.

Der Körper ist also:

Benzoylamarin-benzylchlorid,
$C_{21}H_{17}(C_6H_5 . CO)N_2 . C_7H_7Cl$,

Derselbe löst sich schwer in Alkohol, ohne Zersetzung zu erleiden, ist unlöslich in Aether und Benzol und wenig löslich in Chloroform. Sein Schmelzpunkt liegt bei 351° C. (Geissler'sches N-Thermometer.)

Benzyl-benzoylamarin.

$C_{21}H_{16}(C_6H_5 . CO)(C_6H_5 . CH_2)N_2$.

Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzoylamarin-benzylchlorid mit festem Kali scheidet sich ein weisses Pulver aus, das kein Halogen enthält und in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unlöslich ist. Auch verdünnte Säuren greifen dasselbe nicht an.

Sein Schmelzpunkt liegt, mit dem Geissler'schen N-Thermometer gemessen, bei 306° C.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,3265 gr. angew. Substanz gaben:
0,9930 gr. CO_2 = 82,7 % C,
0,1516 gr. H_2O = 5,6 % H.
berechnet: 83,0 % C.; 5,13 % H.

Der Körper ist mithin:

Benzyl-benzoylamarin,
$C_{21}H_{16}(C_6H_5 . CO)(C_6H_5 . CH_2)N_2$.

Ein Platindoppelsalz dieser Base konnte ich nicht erhalten.

Benzylamarin

$C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2$.

Erhitzt man im eingeschmolzenen Rohr molekulare Mengen von Amarinsilber und Benzylchlorid, welche gut mit Aether getränkt sind, kurze Zeit auf 120° C., so erhält man eine schwarz-gefärbte, zähflüssige Masse, die mit Aether ausgezogen wird. Aus diesem krystallisirt die Base in undeutlichen, etwas gelb gefärbten Nadeln.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie rein, in rosettenförmig gruppirten Prismen, welche bei 122—124° C. schmelzen und in Chloroform, Aether, Benzol leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind. Die Base ist, wie Kohlstock [1]) nachgewiesen hat:

Monobenzylamarin.

Benzylamarin und Benzoylchlorid.

Auf eine Lösung von Monobenzylamarin in Benzol liess ich in molekularer Menge Benzoylchlorid in gut verschlossenem Gefäss einwirken. Nach mehreren Tagen schieden sich lange, etwas gelb gefärbte Nadeln aus, die auf dem Asbest-Filter gesammelt und mit Benzol gut ausgewaschen wurden.

Der Körper schmilzt zwischen 340° und 350° C., löst sich ziemlich leicht in Alkohol, wobei jedoch Zersetzung eintritt und ist wenig löslich in Chloroform.

Die Analyse ergab:

0,3018 gr. angew. Substanz lieferten:
0,0792 gr. AgCl = 6,4 % Cl.

Der Körper ist also:

[1]) Inaug. Dissertation, Freiburg i. B. 1884. p. 18.

Benzylamarin-benzoylchlorid,
$C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2 . C_6H_5COCl$,
— berechnet: 6,7 % Cl —
und durch sein Verhalten gegen Alkohol verschieden von dem ihm isomeren Benzoylamarin-benzylchlorid.

Benzoyl-benzylamarin.

$C_{21}H_{16}(C_7H_7)(C_6H_5CO)N_2$.

Während es möglich ist, das Additionsproduct von Benzoylamarin und Benzylchlorid aus Alkohol umzukrystallisiren, ohne dass dasselbe eine Zersetzung erleidet, gelingt dies bei dem Benzylamarin-benzoylchlorid nicht. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung, und es scheiden sich weisse Flocken aus, die kein Halogen enthalten. Es hat also das Salz eine ähnliche Zersetzung erlitten, wie das Benzoylamarin-benzoylchlorid beim Behandeln mit Alkohol.

Die enstandene Base:

Benzoyl-benzylamarin,
$C_{21}H_{16}(C_7H_7)(C_6H_5 . CO)N_2$,

schmilzt, mit dem Geissler'schen N-Thermometer, gemessen bei 318° C.; und ist in Aether, Alkohol, Chloroform, sowie verdünnten Säuren ganz unlöslich.

Auch hier gelang es nicht, ein Platindoppelsalz darzustellen.

Benzoylamarin und Halogenalkyle.

Ebenso wie Benzoylamarin sich gegen Benzoylchlorid und Benzylchlorid verhält, zeigt es sich auch den einfachen Halogenalkylen gegenüber.

Schon beim Stehenlassen einer ätherischen Lösung der Base mit Jodmethyl und Jodäthyl in molekularen

Mengen erhält man Additionsproducte, die sich in weissen Krystallkrusten ausscheiden.

Dieselben wurden bis jetzt nicht weiter untersucht.

Benzoylamarin-methyljodid schmilzt bei 318° C. (Geissler'sches N-Thermometer);

Benzoylamarin-äthyljodid bei 354° C. (uncorr.)

Aus vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich, dass bei Einwirkung von Halogenalkylen auf Amarinsilber bei niederer Temperatur und bei Anwendung grösserer Mengen von Lösungsmitteln monosubstituirte Amarine, wenn auch in geringen Quantitäen, erhalten werden können. Die Reaction verläuft hierbei so, dass im ersten Stadium Amarinsilber-additionsproducte entstehen, welche, da sie in Chloroform ziemlich löslich sind, mit geringen Spuren von Amarinsilber verunreinigt, isolirt werden konnten.

Beim Kochen dieser Körper mit Alkohol gelang es ebenso wenig, die monoalkylirten Amarine in grösserer Menge zu erhalten, wie beim Behandeln dieser Salze mit alkoholischer Salzsäure.

Bei höherer Temperatur zeigen die Halogenalkyle gegen das Amarinsilber dasselbe Verhalten, wie dem Amarin gegenüber: Nachdem zuerst eine Addition des Halogenalkyls, sodann Abspaltung von Halogensilber stattgefunden hat, tritt leicht eine Addition eines 2. Mol. Alkylhalogens ein, so dass schliesslich Substitutions- und Additionsproducte des Amarins erhalten werden, die mit denen identisch sind, welche bei directer Einwirkung von Jodäthyl etc. auf Amarin entstehen.

In grösseren Mengen monosubstituirte Amarine darzustellen, gelang bis jetzt nur mit Benzylchlorid und

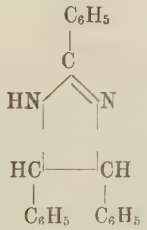
Benzoylchlorid. Auch hier entsteht in erster Reihe ein Amarinsilberadditionsproduct, wie Amarinsilberbenzylchlorid, welches ich durch Extrahiren des Röhrenrückstandes mit Chloroform erhalten konnte. Es bildet dasselbe ein lockeres Pulver, das bei 250° C. schmilzt und sich am Licht schnell violett färbt.

Die erhaltenen monosubstituirten Amarine sind wohlcharacterisirte Basen, welche leicht Additionsproducte liefern.

Theoretischer Teil.

Für das Amarin sind bereits von verschiedenen Chemikern Structurformeln aufgestellt worden, von denen jedoch nur zwei eine befriedigende Erklärung aller Reactionen geben.

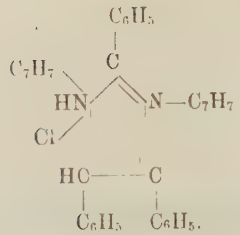
I. Legt man dem Amarin die von Herrn Prof. Claus aufgestellte Formel zu Grunde:



so erklärt sich die Einwirkung eines Halogenalkyls auf die Base so, dass die Addition des ersten Moleküls Benzylchlorid an dem nur mit Kohlenstoff in Bindung stehenden Stickstoffatom (in obigem Schema rechts geschriebenen) erfolgt und darauf, durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Amarin, Halogenwasserstoff abgespalten wird, indem das Wasserstoffatom von dem benachbarten in einfacher Bindung mit Stickstoff stehenden Kohlenstoffatom in Reaction tritt. Die zweite Addition eines Moleküls Benzylchlorid findet darauf an dem Imid-Stickstoff statt, so dass wir also dem von Elbs dargestellten

Benzylamarin-benzylchlorid

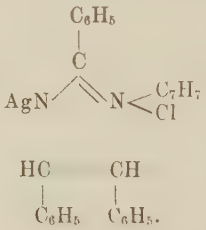
folgende Structurformel geben müssen:



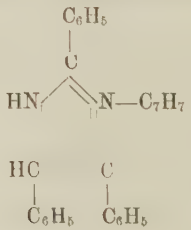
Entsprechend verläuft auch der Vorgang bei Einwirkung eines Halogenalkyls, z. B. Benzylchlorid auf die Silberverbindung des Amarins. Auch hier müssen wir annehmen, dass im ersten Stadium der Reaction eine Addition von einem Mol. Benzylchlorid an das rechts geschriebene Stickstoffatom erfolgt, so dass wir ein Amarinsilber-additionsproduct:

Amarinsilber-benzylchlorid

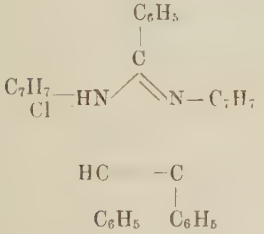
erhalten:

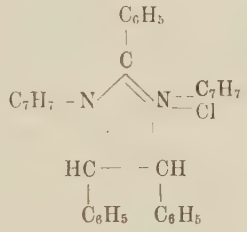


Wie bereits erwähnt, gelang es mir, diesen Körper in geringer Menge rein zu erhalten; derselbe ist jedoch sehr unbeständig und färbt sich am Licht schnell violett bis schwarz. Es tritt nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Halogenwasserstoff-Abspaltung ein, in deren Folge Chlorsilber und Benzylamarin gebildet werden. Demgemäss müssen wir dieser Base folgende Constitutionsformel zuerteilen:



Für die Richtigkeit dieser Erklärung obiger Reaction spricht auch die Identität der von Elbs und von Kohlstock auf verschiedenen Wegen erhaltenen Producte. Ersterer liess Benzylchlorid auf Amarin, letzterer auf Amarinsilber einwirken, und beide erhielten als Endproduct dasselbe Benzylamarin-benzylchlorid. Demnach kann kein directer Ersatz des Silberatoms durch den Benzyl-Rest bei der Chlorsilber-Abscheidung stattgefunden haben, da sonst das Benzylamarin-benzylchlorid





von Elbs und das von Kohlstock

nicht identisch sein könnte, was aber durch mannigfache Versuche bewiesen ist.

Einen directen Beweis für diese unsere Ansicht werden wir aber erst führen können, wenn es uns gelingt, ein

Benzylamarin-silber

darzustellen, wodurch wir dann zeigen können, dass der Alkylrest nicht das Wasserstoffatom des Imid-Stickstoffs ersetzt, sondern an dem zweiten Stickstoffatom angelagert ist.

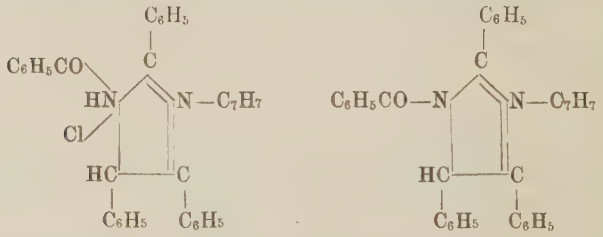
Mehrere Versuche, welche ich in dieser Richtung unternahm, misslangen. So schieden sich bei längerem Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Benzylamarin mit ammoniakalischer Silberoxydlösung feine, silberglänzende Nadeln aus, die sich an der Luft leicht schwärzten und nichts anderes waren als krystallisirtes Silberoxyd-Ammoniak.

Die Versuche über diesen Gegenstand werden fort-

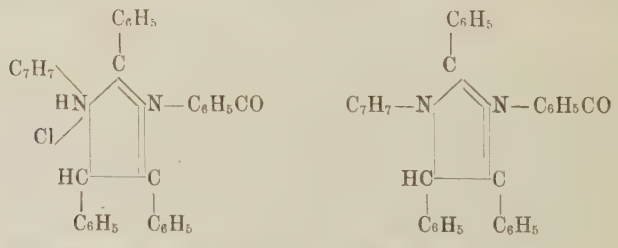
gesetzt werden, und hoffe ich bald in der Lage zu sein, weitere Mitteilungen machen zu können.

Ein ähnliches Verhalten, wie die Halogenalkyle, zeigen auch die Säurechloride bei ihrer Einwirkung auf das Silbersalz des Amarins.

Man darf auch hier nicht annehmen, dass zuerst Halogensilber und z. B. Benzoylamarin gebildet wird, denn sonst würde die disubstituirte Base, die man aus dem Additionsproduct jener Base und Benzylchlorid darstellen kann, identisch mit demjenigen Körper sein, den man durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzylamarin erhält.



Benzylamarin-benzoylchlorid liefert Benzoyl-benzylamarin und:

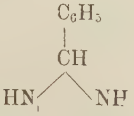


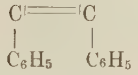
Benzoylamarin-benzylchlorid giebt Benzyl-benzoylamarin.

Wie aber gezeigt, besitzen beide Körper verschiedene Eigenschaften.

II. Legt man dem Amarin die von J a p p aufgestellte Structurformel zu Grunde, so vermag dieselbe nicht alle

bisher bekannten Thatsachen auf eine befriedigende Art und Weise zu erklären.

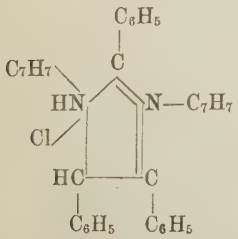




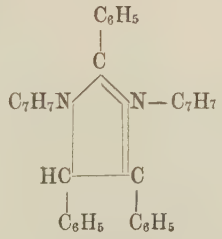
Die Existenz nur eines Silbersalzes enthält keinen Widerspruch gegen die Annahme zweier Imidgruppen: sehen wir doch auch beim Harnstoff ein verschiedenes Verhalten der beiden Amidogruppen. So liefert letzterer beim Behandeln mit Säurechloriden nur einen Mono-acetyl, resp. Benzoyl-Harnstoff.

Man hat ferner gegen diese Formel eingewendet, dass sich durch dieselbe nicht das verschiedene Verhalten der halogenwasserstoffsauren dialkylirten Basen und der mit ihnen isomeren Alkylamarin-alkylhalogene gegen Alkalien erkären lasse.

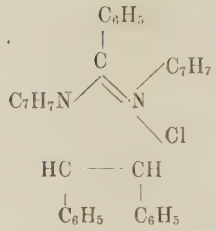
Erstere werden schon durch verdünntes Ammoniak in die dialkylirten Basen übergeführt, während dies bei letzteren erst beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge gelingt. Die Claus'sche Formel liefert für diesen Vorgang eine einfache Erklärung:



Benzylamarinbenzylchlorid ;

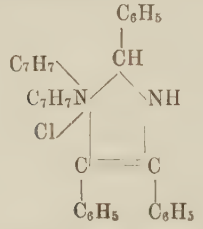


Dibenzylamarin.

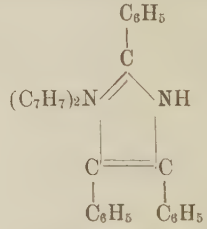


salzs. Dibenzylamarin.

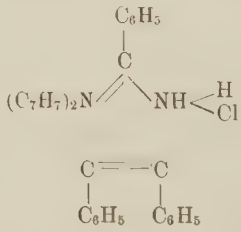
Doch auch mittelst der Japp'schen Formel lässt sich der Unterschied beider Korper in ihrem chemischen Verhalten vollkommen beweisen. Denn nehmen wir an, dass die Addition des zweiten Mol. Benzylchlorid an demselben Stickstoffatom erfolgt, an welchem schon der erste Benzyl-Rest angelagert ist, so erhalten wir folgende Schemata



Benzylamarinbenzylchlorid ;



Dibenzylamarin.



salzs. Dibenzylamarin.

Wirkt auf das salzs. Salz verdünntes Ammoniak, so wird das an dem Imid-Stickstoff addirte Molekül Salzsäure leicht abgespalten; während eine solche Abspaltung bei dem anderen Additionsproduct nur dadurch erfolgen kann, dass das Halogen-Atom mit dem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffs austritt. Dieses wird durch Be-

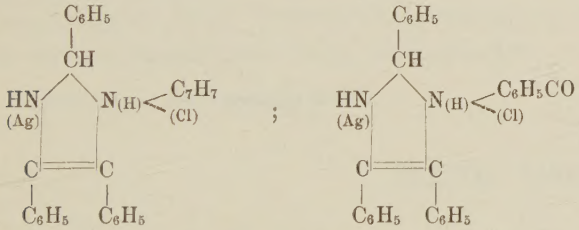
handeln des Additionsproductes mittelst alkoholischer Kalilauge erreicht.

Wenn es schon schwierig war, mit Hilfe der Japp'schen Formel, eine ungezwungene Erklärung der Vorgänge bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Amarin und Amarinsilber zu geben, so sehen wir, dass wir bei Zugrundelegung dieses Schemas ganz und gar nicht die Isomerie der beiden disubstituirten Basen:

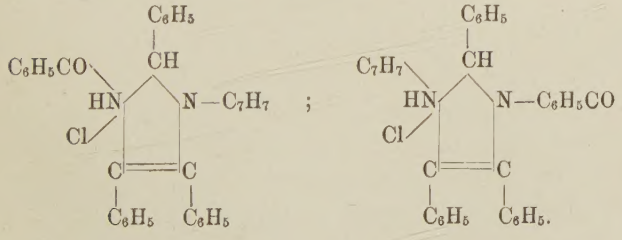
Benzyl-benzoylamarin und
Benzoyl-benzylamarin

erklären können.

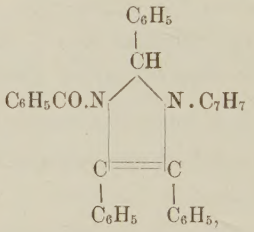
Gemäss unserer vorher entwickelten Ansicht über die Reaction, beim Behandeln von Amarinsilber mit Halogenalkylen und Säurechloriden, müssen wir das Benzylamarin und Benzoylamarin schreiben:



und daher auch den beiden Isomeren, welche durch Addition von Benzoyl- resp. Benzylchlorid entstehen, folgende Structurformeln zuerteilen:



Bekanntlich liefern diese beiden isomeren Körper beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge zwei isomere Basen, die in mannigfacher Beziehung grosse Unterschiede zeigen. Da jedoch leicht einzusehen ist, dass wir mit Hilfe der Japp'schen Formel nicht zu isomeren, sondern zu identischen Körpern gelangen müssen:



so dürfte damit die Unrichtigkeit der Japp'schen Amarinformel bewiesen sein.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt und Herrn Privatdocent Dr. K. Elbs für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1885.

Ludwig Scherbel.